

10/511659

PCT/JP03/06798

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

29.05.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 5月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-158434

[ST.10/C]:

[JP2002-158434]

出 願 人

Applicant(s):

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

REC'D 18 JUL 2003

WIPO

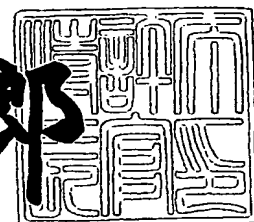
PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 3日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3052557

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001789

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01B 1/22  
C08K 7/00  
H01L 23/29

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ヤマガ キミオ

【氏名】 山川 君男

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ナカシ 和己

【氏名】 中吉 和己

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 イシカワ ヒロシ

【氏名】 石川 裕規

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ミネ カツシ

【氏名】 峰 勝利

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】

明細書

## 【発明の名称】

熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物および半導体装置

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 硬化性液状ポリマー、

(B) 加熱伸長性形状記憶合金製充填剤、および、

(C) 熱伝導性充填剤〔但し、(B) 成分を除く〕からなることを特徴とする、  
熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物。

【請求項 2】 (B) 成分が、常態においてコイル状であることを特徴とする、請求項 1 記載の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物。

【請求項 3】 (B) 成分が Cu-Zn-Al 系形状記憶合金製充填剤であり、(C) 成分がアルミナであることを特徴とする、請求項 1 記載の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物。

【請求項 4】 (A) 成分が硬化性液状エポキシ樹脂であることを特徴とする、請求項 1 記載の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物。

【請求項 5】 (A) 成分が硬化性液状シリコンであることを特徴とする、請求項 1 記載の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物。

【請求項 6】 (A) 成分の硬化性液状シリコンが、

(a) 一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する液状オルガノポリシロキサン 100 重量部、

(b) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有する液状オルガノポリシロキサン 0.001～100 重量部、

(c) ヒドロシル化反応用金属系触媒（本触媒中の金属原子が、本組成物に対して重量単位で 0.01～1,000 ppm となる量）、

からなる付加反応硬化性液状シリコン組成物であることを特徴とする、請求項 5 記載の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物。

【請求項 7】 各成分の配合比率（重量％）が、(A) 成分：(B) 成分：

(C) 成分＝2.0～70：0.01～30：30～98であることを特徴とする、請求項 1 記載の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物。

【請求項 8】 半導体装置の接着剤または被覆剤である、請求項 1～7 のい

ずれか 1 項に記載の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物。

【請求項 9】 半導体素子が、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物により接着または被覆されてなることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物および半導体装置に関し、詳しくは、硬化前は流動性を有し、硬化後は熱伝導性に優れる硬化物を形成する熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物、および半導体素子がこの組成物により接着または被覆されてなる、信頼性に優れる半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱伝導性充填剤を含有する硬化性液状組成物は、電気・電子部品用の放熱性の接着剤、ポッティング剤、保護コーティング剤として使用されている。特に、一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する液状オルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有する液状オルガノポリシロキサン、ヒドロシリル化反応用金属系触媒、および熱伝導性充填剤からなる硬化性液状シリコン組成物は、熱伝導性に優れた低応力の硬化物を形成することから、半導体素子と放熱板の間の放熱用接着剤、電気・電子部品用の放熱用接着剤、ポッティング剤、保護コーティング剤として使用されている。

【0003】

このような熱伝導性液状組成物において、熱伝導性をさらに向上させる方法としては大量の熱伝導性充填剤を加える方法が一般的である。しかしながら、熱伝導性充填剤の配合量が増えると組成物の粘度が上昇し、その結果、シリンジ等のディスペンス装置からの押し出し性が著しく低下したり、塗布後の形状が安定しないという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、熱伝導性充填剤と加熱伸長性形状記憶合金製充填剤を併用すると、硬化前の流動性と硬化後の熱伝導性が共に良好であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、硬化前は流動性を有し、硬化後は熱伝導性に優れる硬化物を形成する熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物、および半導体素子がこの組成物により接着または被覆されてなる、信頼性に優れる半導体装置を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物は、

- (A) 硬化性液状ポリマー、
- (B) 加熱伸長性形状記憶合金製充填剤、および、
- (C) 熱伝導性充填剤〔但し、(B)成分を除く〕からなることを特徴とする。

また、本発明の半導体装置は、半導体素子が上記の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物により接着または被覆されてなることを特徴とする。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

はじめに、本発明の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物を詳細に説明する。

(A) 硬化性液状ポリマーとしては、熱硬化性液状ポリマー、常温硬化性液状ポリマー、湿気硬化性液状ポリマー、紫外線硬化性液状ポリマー、電子線硬化性液状ポリマー等が挙げられるが、これらの中でも熱硬化性液状ポリマーが好ましい。尚、(A)成分が熱硬化性でない場合には、硬化前、硬化中あるいは硬化後に、(B)形状記憶合金製充填剤の変態温度以上の温度に加熱して、(B)成分を伸長させることが必要である。(A)成分として具体的には、硬化性液状エポキシ樹脂、硬化性液状シリコーン、硬化性液状ポリイミド樹脂、硬化性液状フェノール樹脂、硬化性液状ポリフェニレンサルファイド樹脂、硬化性液状不飽和ポリエステル樹脂、硬化性液状ポリウレタン樹脂、硬化性液状ジアリルフタレート樹脂が例示される。これらの中でも特に、硬化性液状エポキシ樹脂あるいは、硬化してゴム状またはゲル状となる硬化性液状シリコーンが好ましい。硬化性液状

エポキシ樹脂は、ビスフェノールタイプ、ビフェニルタイプ、ノボラックタイプ等のいずれでもよく、通常は硬化剤を併用する。硬化性液状シリコンとしては、付加反応硬化性液状シリコン組成物、過酸化物硬化性液状シリコン組成物、縮合反応硬化性液状シリコン組成物、紫外線硬化性液状シリコン組成物、放射線硬化性液状シリコン組成物が例示されるが、付加反応硬化性液状シリコン組成物が好ましい。本発明組成物中の(A)成分の比率は、2.0~70重量%の範囲であることが好ましく、5.0~50重量%がより好ましい。

#### 【0007】

(B) 加熱伸長性形状記憶合金製充填剤は、その変態温度以上の温度で加熱することにより伸長して、本発明組成物の熱伝導性を著しく向上させる。従って、(C) 成分の配合比率を低減することができる。このような充填剤としては、例えば、Ti-Ni系、Cu-Zn-Al系、Cu-Al-Ni系等の形状記憶合金が挙げられる。この形状記憶合金の形状は、繊維状、鱗片状、板状が例示されるが、繊維状であることが好ましい。またその直径は、5~500  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、10~300  $\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。常態における形状は、コイル状(螺旋状)、環状、渦巻き状が例示されるが、コイル状であることが好ましい。コイル状の場合にその芯径は、0.01~5.0 mmの範囲が好ましく、0.1~1.0 mmの範囲がより好ましい。常態時の長さは10  $\mu\text{m}$ ~10 mmの範囲であることが好ましく、20  $\mu\text{m}$ ~2 mmの範囲がより好ましい。また、伸長後の長さは、0.1~50 mmの範囲であることが好ましく、0.2~10 mmの範囲がより好ましい。(B) 成分は加熱により2~50倍に伸長するものが好ましく、3~15倍に伸長するものがより好ましい。このような(B)成分は、その表面がオルガノハロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物で処理されたものでもよい。また、複数の形状記憶合金製充填剤を併用しても良い。尚、本発明組成物中の(B)成分の比率は、0.01~30重量%の範囲であることが好ましく、0.1~20重量%がより好ましい。

#### 【0008】

(C) 熱伝導性充填剤は前記した(B)成分以外のものであれば特に限定され

ないが、シリカ、アルミナ、ガラス、シリケート、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミ、炭化ケイ素、酸化チタン、カーボンブラック、ダイヤモンドなどの無機質系充填剤；アルミ、水酸化アルミ、硫化アルミ、金、銀、銅、ニッケル、ハンダ、真鍮、パラジウムなどの金属系充填剤；これらの充填剤やエーテル基等を含む有機樹脂系充填剤；およびこれらの複合物が例示される。これらの中でも特に、熱伝導性に優れる無機質系充填剤または金属系充填剤が好ましい。その粒子径は、 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。このような（C）成分は、オルガノハロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物でその表面が処理されていても良い。また、複数の熱伝導性充填剤を併用しても良い。尚、本発明組成物中の（C）成分の比率は、 $30 \sim 98$ 重量%の範囲であることが好ましく、 $50 \sim 95$ 重量%がより好ましい。

#### 【0009】

本発明組成物の性状は好ましくは常温で液状であるが、具体的には、 $25^\circ\text{C}$ における粘度が $0.1 \sim 100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.5 \sim 50,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内がより好ましく、 $0.5 \sim 10,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内がさらに好ましい。硬化後の硬さは特に限定されず、完全に硬化した樹脂状、ゴム状、またはゲル状でもよく、また、一部が架橋したいわゆる半硬化状のゴム状やゲル状であってもよい。但し、半導体装置の接着剤や被覆剤として使用する場合には、半硬化状のゲル状のような柔らかい硬化物を形成する硬化性液状組成物が好ましく、このときの硬化物の硬さは、JIS K6253における硬さが10未満であることが好ましく、0であることがより好ましい。尚、本発明組成物の粘度や流動性は、（A）成分の粘度、（B）成分の形状やサイズ、（C）成分の形状やサイズや材質によって変動するので、流動性を有するように各成分を配合することが必要である。

#### 【0010】

（A）成分が硬化性液状シリコーンである場合、本発明組成物として具体的には、

（a）一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する液状オルガノポリシロ



- キサン 100重量部、  
 (b) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有する液状オルガ  
 ノポリシロキサン 0.001~100重量部、  
 (c) ヒドロシリル化反応用金属系触媒（本触媒中の金属原子が、本組成物に対  
 して重量単位で0.01~1,000ppmとなる量）、  
 (B) 加熱伸長性形状記憶合金製充填剤 1~1,000重量部  
 および  
 (C) 熱伝導性充填剤〔但し、(B)成分を除く〕 50~5,000重量部  
 からなり、25℃における粘度が0.1~300Pa・sの熱伝導性付加反応硬  
 化性液状シリコン組成物が挙げられる。

## 【0011】

(a) 成分は、ケイ素原子に結合したアルケニル基を一分子中に少なくとも2  
 個有することを特徴とする。分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖  
 状、分枝鎖状、環状、網状が挙げられ、これらの中でも直鎖状が好ましい。アル  
 ケニル基としては、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基が例示される。アルケ  
 ニル基の結合位置としては、分子鎖末端および／または分子鎖側鎖が挙げられ、特  
 に、分子鎖両末端であることが好ましい。また、アルケニル基以外のケイ素原子  
 に結合した基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル  
 基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル  
 基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；  
 クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基  
 等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され  
 る。これらの中でも、メチル基、フェニル基が好ましい。(a)成分の25℃に  
 おける粘度は、10~1,000,000mPa・sの範囲内が好ましく、100  
 ~50,000mPa・sの範囲内がより好ましい。これは、10mPa・s未  
 満であると硬化後に十分な機械的な強度が得られず、また、1,000,000m  
 Pa・sを越えると粘度が高すぎて取扱いが難しくなるためである。

## 【0012】

(b) 成分は一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有してお

り、(a)成分の硬化剤ないし架橋剤である。従って、(a)成分中のアルケニル基が2個のときはケイ素原子結合水素原子は3個以上であることが好ましい。分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状が例示される。ケイ素原子結合水素原子の結合位置としては、分子鎖末端および／または分子鎖側鎖が例示される。また、ケイ素原子結合水素原子以外のケイ素原子に結合した基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示される。これらの中でも、メチル基、フェニル基が好ましい。(b)成分の25℃における粘度は、0.1～1,000,000 mPa・sの範囲内が好ましく、0.2～10,000 mPa・sの範囲内がより好ましい。(b)成分の配合量は、(a)成分100重量部に対して0.001～100重量部であり、0.001～30重量部が好ましい。これは、0.001重量部未満であると本発明組成物が十分に硬化せず、また、100重量部を越えると硬化物の物理的強度が低下するためである。尚、本発明組成物を十分に硬化させるためには、(b)成分中のケイ素原子結合水素原子1モルに対して、(a)成分中のアルケニル基が0.1～10モルであることが好ましく、0.5～5モルがより好ましい。これは、0.1モル未満であると十分に硬化せず、また、10モルを越えると硬化物の物理的強度が低下するためである。

### 【0013】

(c)成分は(a)成分中のアルケニル基と(b)成分中のケイ素原子結合水素原子を付加反応させるための触媒であり、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が挙げられる。中でも白金系触媒が好ましく、具体的には、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体等の白金系化合物が例示される。(c)成分の添加量は、(c)成分中の金属原子が本組成物に対して重量単位で0.01～1,000 ppmとなる量であり、0.0

1～100ppmとなる量が好ましい。これは、0.01ppm未満であると付加反応が十分に進行せず、さらには硬化させることができなくなり、また、1,000ppmを越える量加えても付加反応が著しく促進されるものではなく、むしろ不経済となるためである。

#### 【0014】

(B) 加熱伸長性形状記憶合金製充填剤および該充填剤以外の (C) 熱伝導性充填剤は、前記と同様である。(B) 成分の配合量は、(a) 成分100重量部に対して1～1,000重量部の範囲が好ましく、1～500重量部の範囲がより好ましい。また、(C) 成分の配合量は、(a) 成分100重量部に対して50～5,000重量部の範囲が好ましく、100～3,000重量部の範囲がより好ましい。

#### 【0015】

このような熱伝導性付加反応硬化性液状シリコン組成物は上記した各成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲であれば、その他の成分として、形状記憶性樹脂、シリコン樹脂やフッ素樹脂等の有機樹脂微粉末、染料、顔料、難燃剤、耐熱剤、溶剤等を配合することができる。形状記憶性樹脂としては、ビニル系重合体、オレフィン系重合体、アクリル系重合体、カプロラクトン系重合体、エステル系重合体、ウレタン系重合体およびこれらの有機樹脂と形状記憶合金との複合物が挙げられる。また、付加反応の速度を調節するために、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、フェニルブチノール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾール等の付加反応抑制剤を配合することができる。この付加反応抑制剤の配合量は、(a) 成分100重量部に対して0.0001～5重量部であることが好ましい。さらに、本発明組成物の接着性を向上させるために接着性付与剤を添加しても良い。このような接着性付与剤は特に限定されないが、ケイ素原子に結合したアルケニル基または水素原子と、ケイ素原子

に結合したアルコキシ基を一分子中に少なくとも1個ずつ有するオルガノポリシロキサンであることが好ましい。その分子構造は、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が挙げられ、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状が好ましい。ケイ素原子に結合したアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示され、ビニル基が好ましい。ケイ素原子に結合したアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基が例示され、メトキシ基が好ましい。アルケニル基、水素原子およびアルコキシ基以外のケイ素原子に結合した基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基；3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等の(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アルキル基のようなエポキシ基含有一価有機基；4-オキシラニルブチル基、8-オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基が例示される。これらの中でも、各種の基材に対して良好な接着性を付与することができることから、エポキシ基含有一価有機基をさらに有することが好ましい。このようなオルガノポリシロキサンは低粘度の液状物であり、25℃における粘度は、1～500 mPa・sの範囲内であることが好ましい。

#### 【0016】

付加反応は室温もしくは加熱により進行するが、加熱下で行うことにより反応を迅速に行うことができる。この加熱温度は、50～250℃の範囲内であることが好ましく、80～200℃の範囲内がより好ましい。

#### 【0017】

以上のような本発明組成物は、(B)成分により熱伝導性が向上するので、(C)熱伝導性充填剤を大幅に増量する必要がなくその配合量を抑えることができ

る。加えて、加熱伸長前の（Ｂ）成分は形状が小さいので、本発明組成物は流動性に優れ、取扱い性、塗布性、作業性が良好であるという特徴を有する。このため本発明組成物は、電気・電子部品用の接着剤、ポッティング剤、保護コーティング剤として有用である。特に、半導体装置の接着剤や被覆剤、例えば、半導体素子と放熱板の接着剤や被覆剤として好適である。

## 【0018】

次いで、本発明の半導体装置について詳細に説明する。

本発明の半導体装置は、半導体素子が本発明の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物により接着または被覆されてなることを特徴とする。即ち、本発明組成物の硬化物は熱伝導性に優れ、かつ、基材に対する密着性が良好なので、本発明の半導体装置は放熱性が良好であり、信頼性に優れるという特徴を有する。本発明の半導体装置としては、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、モノリシックＩＣ、ハイブリッドＩＣ、ＬＳＩ、ＶＬＳＩが例示される。また、本発明でいう半導体素子としては、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、モノリシックＩＣ、さらにはハイブリッドＩＣ中の半導体素子が例示される。

## 【0019】

本発明の半導体装置の一例であるＬＳＩ（断面図）を図１に示した。図１の半導体装置は、半導体素子１が回路基板２上に搭載されており、この半導体素子１と外部リードに接続した回路配線３とがボンディングワイヤ４により電氣的に接続されている。また、この半導体素子１の表面には本発明の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物５が、この半導体素子１を保護しつつ放熱板６との接着剤として被覆するように形成されている。回路基板２の材質としては、ガラス繊維強化エポキシ樹脂、バークライト樹脂、フェノール樹脂等の有機樹脂；アルミナ等のセラミックス；銅、アルミニウム等の金属が例示される。また、回路配線３の材質としては、銅、銀－パラジウムが例示される。また、ボンディングワイヤ４の材質としては、金、銅、アルミニウムが例示される。放熱板６の材質としてはアルミニウム、銅、ニッケル等の金属が例示される。尚、回路基板２には、半導体素子１の他に、抵抗、コンデンサー、コイル等の電子部品が搭載されていてもよい。

## 【0020】

本発明の半導体装置を製造する方法としては、半導体素子1を回路基板2上に搭載し、次いで、この半導体素子1と回路配線3とをボンディングワイヤ4により電氣的に接続した後、この半導体素子1の表面に熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物5を塗布し、放熱板6を取り付ける。次いで、50～200℃で加熱硬化して、半導体素子1と放熱板6を接着させることが好ましい。

## 【0021】

## 【実施例】

本発明の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物および半導体装置を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25℃において測定した値である。また、硬化物の熱伝導率および硬さ、半導体装置の信頼性は次のようにして評価した。

## 【0022】

## [硬化物の熱伝導率の評価方法]

熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物を15×6cm、厚さ2cmの大きさに加熱成形した硬化物の熱伝導率を、熱伝導率測定装置（京都電子（株）製QTM-500）を用いて測定した。

## 【0023】

## [硬化物の硬さの評価方法]

熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物の硬化物の硬さを、JIS K 6253によるタイプAデュロメータ硬さ試験機を用いて測定した。

## 【0024】

## [半導体装置の信頼性の評価方法]

図1で示した半導体装置を作成した。この半導体装置は、半導体素子1を、表面に印刷により形成された回路配線3および端部に外部リードを有するガラス繊維強化エポキシ樹脂製の回路基板2上に搭載した後、半導体素子1と回路配線3とをボンディングワイヤ4により電氣的に接続した。次いで、この半導体素子1の表面に熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物5をディスペンサーにより塗布した後、アルミニウム製放熱板6を貼り付けて直ちに150℃の熱風循環式オーブン

により加熱して、半導体素子1と放熱板6を接着した。同様の方法により、20個の半導体装置を作成した。

このようにして作成した半導体装置を $-65^{\circ}\text{C}$ で30分間、 $+150^{\circ}\text{C}$ で30分間を1サイクルとするサーマルサイクル試験を1000サイクル行なった後、半導体素子1と放熱板6の間の硬化物について、半導体素子1との間の剥離、および放熱板6との間の剥離の有無を顕微鏡で観察して、剥離しているものを不良としてその半導体装置の数（不良率）を求めた。

#### 【0025】

##### 〔合成例1〕

直径が $80\mu\text{m}$ であり、長さが $4\text{mm}$ である線状のCu-Zn-Al系形状記憶合金〔日本タングステン(株)製〕を、 $300^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱した後急冷して線状状態を記憶させた。次いでこれを棒に巻きつけて、常態における形状がコイル状であるCu-Zn-Al系形状記憶合金を得た。得られたコイル状形状記憶合金の芯径は $0.55\text{mm}$ であり、長さは $0.55\text{mm}$ であり、変態温度は $120^{\circ}\text{C}$ であった。

#### 【0026】

##### 〔実施例1〕

粘度が $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるビスフェノール系エポキシ樹脂〔エポキシ当量 $165\text{g}$ ：東都化成(株)製、商品名ZX-1059〕100重量部と、常温で固体のジフェニルジヒドロキシシラン（ヒドロキシ当量 $108\text{g}$ ）65重量部を混合して、 $120^{\circ}\text{C}$ に加熱して溶解させた。これを室温まで冷却した後、粘度が $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ である両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体1100重量部およびアルミニウムトリス（アセチルアセトネート）1.0重量部を加えてこれらを均一に混合して、粘度 $800\text{mPa}\cdot\text{s}$ の硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。次いで、この硬化性エポキシ樹脂組成物100重量部に、平均粒径が $10\mu\text{m}$ である球状アルミナ〔アドマテックス(株)製、商品名アドマファインアルミナ〕600重量部、および、合成例1で得たコイル状のCu-Zn-Al系形状記憶合金10重量部を配合して室温で均一に混合して、粘度が $65\text{Pa}\cdot\text{s}$ の熱伝導性硬化性液状エポキシ樹脂組

成物を調製した。

この熱伝導性硬化性液状エポキシ樹脂組成物を150℃で3時間加熱して得られた硬化物について、熱伝導率、硬さおよび半導体装置の信頼性を上記の方法により測定した。これらの評価結果を表1に示した。

【0027】

〔比較例1〕

実施例1において、コイル状のCu-Zn-Al系形状記憶合金10重量部の代わりに、平均粒径が10μmである球状アルミナ10重量部を用いた以外は実施例1と同様にして、粘度が66Pa・sである硬化性液状エポキシ樹脂組成物を調製した。

この硬化性液状エポキシ樹脂組成物を150℃で3時間加熱して得られた硬化物について、熱伝導率、硬さ、および半導体装置の信頼性を上記の方法により測定した。これらの評価結果を表1に示した。

【0028】

〔実施例2〕

粘度が2000mPa・sである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量0.24重量%）100重量部、粘度が20mPa・sである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子含有量0.75重量%）0.6重量部、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体（組成物中の白金金属が重量単位で5ppmとなる量）、実施例1で使用した球状アルミナ600重量部、付加反応抑制剤である3-フェニル-1-ブチン-3-オール0.01重量部を均一に混合した。次いでこれに、合成例1で得たコイル状のCu-Zn-Al系の形状記憶合金10重量部を加えて、室温で均一に混合して、粘度が72Pa・sである熱伝導性硬化性液状シリコン組成物を調製した。

この熱伝導性硬化性液状シリコン組成物を150℃で1時間加熱して得られた硬化物について、熱伝導率、硬さおよび半導体装置の信頼性を上記の方法により測定した。これらの評価結果を表1に示した。



## 【0029】

## [比較例 2]

実施例 2 において、コイル状の Cu-Zn-Al 系の形状記憶合金 10 重量部の代わりに、実施例 1 で使用した球状アルミナ 10 重量部を用いた以外は実施例 2 と同様にして、粘度が 74 Pa・s である硬化性液状シリコーン組成物を調製した。

この硬化性液状シリコーン組成物を 150℃で 1 時間加熱して得られた硬化物について、熱伝導率、硬さおよび半導体装置の信頼性を上記の方法により測定した。これらの評価結果を表 1 に示した。

## 【0030】

## [比較例 3]

実施例 2 において、コイル状の Cu-Zn-Al 系の形状記憶合金 10 重量部の代わりに、実施例 1 で使用した球状アルミナ 180 重量部を用いた以外は実施例 2 と同様にして、粘度が 345 Pa・s である硬化性液状シリコーン組成物を調製した。

この硬化性液状シリコーン組成物を 150℃で 1 時間加熱して得られた硬化物について、熱伝導率、硬さおよび半導体装置の信頼性を上記の方法により評価した。これらの評価結果を表 1 に示した。得られた硬化性液状シリコーン組成物は実施例 2 で得た組成物と同等の熱伝導性を示すものの、実施例 2 の組成物に比べて塗布しにくく、半導体装置の作成時には作業性の低下が認められた。

## 【0031】

【表 1】

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
熱伝導率 (W/m・K)	1.7	1.7	1.4	1.4	1.7
硬さ	0	0	0	0	35
半導体装置の信頼性 不良率 (%)	0	0	0	0	10

【0032】

## 【発明の効果】

本発明の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物は、硬化前は流動性を有するので作業性に優れ、硬化後は熱伝導性に優れる硬化物を形成するという特徴を有する。また、半導体素子がこのような熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物により接着または被覆されてなる本発明の半導体装置は、優れた信頼性を有するという特徴がある。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の半導体装置の一例である L S I の断面図である。

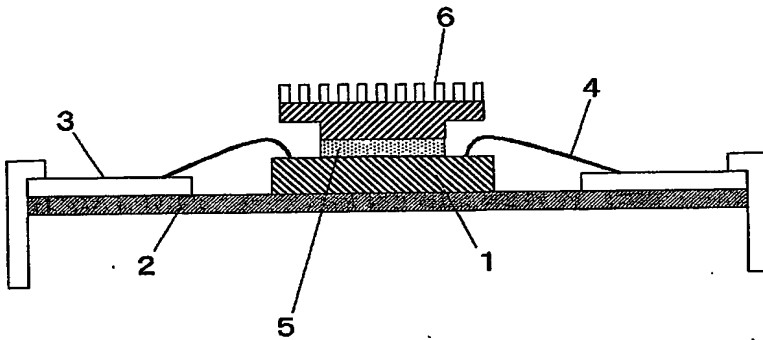
## 【符号の説明】

- 1 半導体素子
- 2 回路基板
- 3 回路配線
- 4 ボンディングワイヤ
- 5 熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物
- 6 放熱板

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 硬化前は流動性を有し、硬化後は熱伝導性に優れる硬化物を形成する熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物、および半導体素子がこの組成物により接着または被覆されてなる、信頼性に優れる半導体装置を提供する。

【解決手段】 (A) 硬化性液状ポリマー、(B) 加熱伸長性形状記憶合金製充填剤、(C) 熱伝導性充填剤〔但し、(B) 成分を除く〕からなることを特徴とする熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物、および、半導体素子が上記の熱伝導性硬化性液状ポリマー組成物により接着または被覆されてなることを特徴とする半導体装置。

【選択図】

図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-158434
受付番号	50200786244
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 5月31日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000110077]

1. 変更年月日

1996年10月14日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**